用于染料降解的液体电极瞬态火花介质阻挡放电后放电等离子体反应器：初步研究

Mangilal Choudhary,Vanshika, Surya德里大学物理与天体物理系，印度德里 110007

arXiv:2601.00236v1 [physics.plasm-ph] 1 Jan 2026

非热等离子体在处理纺织工业废水方面的潜在应用，促使研究人员在实验室尺度开发创新技术，以实现废水矿化这一目标。为此，研究人员构建了一种带有液体电极的介质阻挡放电后等离子体反应器，用于研究合成染料的降解。通过改变各种运行条件，对等离子体反应器进行了优化，以便在给定放电条件下实现更高的降解效率。研究了结晶紫降解的反应动力学，并使用同一等离子体反应器测试了其他合成染料（废水模拟样品）。结果表明，所提出的介质阻挡放电后等离子体反应器有望成为处理纺织工业染料废水的有效方案。

1. 引言

缓解和控制环境污染，包括空气污染、土壤污染和水污染，已成为未来面临的一项重大挑战。空气、水和土壤中的污染物会对生物体的健康产生负面影响，并加剧气候变化。大量报告指出，工业废水和未经处理的污水是造成水污染的重要因素。纺织印染工业废水含有多种有毒有机染料；若未经处理的废水排入水体，则会危害环境 Hashemi & Kaykhaii (2022); Lellis 等 (2019)。因此，从工业废水中去除有机合成染料是环境研究中的一个重要课题。然而，全球范围内一直在开展大量研究，以开发处理含有染料和有机化合物废水的先进技术 Garg (2015); Bożęcka 等 (2021); Piaskowski 等 (2018); Crini (2006); Shoaib & et al. (2022); Ikram & et al. (2022); Varjani 等 (2020)。

采用物理、生物和化学过程去除废水中高度稳定的有机染料仍面临一些挑战。物理技术（如过滤、吸附和浮选）通常效率较高，但只能将溶解性污染物（有机化合物或染料）从液相转移到固相。因此，需要对固体废物进行后处理，并对吸附材料进行再生。Kathing & Saini（2022）；Bulut & Aydın（2006）；Hosseini 等（2019）；Mahmoodi 等（2012年）。

高级氧化技术和光催化技术属于化学过程，已被用于降解水溶液中的合成有机染料。强氧化剂（主要包括臭氧 - O_3、过氧化氢 - H_2O_2、羟基自由基 $^{\cdot}$（OH、原子氧 -O）会与有机污染物（例如复杂染料分子、有机分子）相互作用，并将其分解为毒性较低的分子（Garrido-Cardenas等 （2020）；Navarro等 （2017）；Mohajerani 等（2009）；Pandis等（2022）；

Glaze等 （1987）。有时，这些强氧化剂会与催化剂结合使用（Ali 等（2023）；Azami等 （2012）），并通过紫外辐射照射催化剂（Khan等 （2024）），从而提高高级氧化技术降解有机污染物的可靠性。值得注意的是，化学品的使用、催化剂的合成以及高能耗会增加化学高级氧化技术的成本，并对环境造成不利影响。

实验报告表明，生物处理可替代化学方法，有效去除废水中的有机染料或分子 Garg 与 Tripathi（2017）；Khan 等（2013）；Dissanayake等 （2021）；Akansha 等（2019）；Muthu 与 Khadir（2022）；Varjani 等 （2020）。然而，由于有机分子，尤其是染料，具有较高的稳定性，生物过程有时无法有效降解水中的各种复杂有机染料或分子。这表明，一些经济且环保的高级氧化过程，结合生物和化学处理技术，可成为工业废水矿化的可行方案（即将有机化合物转化为二氧化碳、无机离子、水等）。

近年来，电放电（非热等离子体）也被研究用作一种高级氧化技术，用于降解包括合成染料在内的各种有机化合物 Iya-Sou 等（2024）；Murugesan 等（2020）；Grabowski等（2007）；Allabakshi 等 （2022a）；Stará 等 （2009）。基于非热等离子体的高级氧化技术无需使用任何外加化学物质，即可产生多种强氧化性物种（例如 UV 光子、 O_3、 OH、 H_2O_2 以及其他活性氧物种），有助于降解水中的有机化合物 Bruggeman 等（2016）；Lamichhane 等（2022）；Back 等 （2018）。研究人员采用多种电放电（非热等离子体）构型来分解废水中的有机化合物和染料，例如脉冲电晕放电 Karimian 等 （2025）；Grabowski 等 （2007）；and & and（2013）；Magureanu 等 （2007）、直流（DC）隔膜放电 Stará 等 （2009）、瞬态火花放电 Machala 等（2013）；Vyas 与 Choudhary（2023）、大气压等离子体射流 Chandana 等 （2015）；JOSHI 等（2022）；Rathore 等（2024）、滑动弧放电 Yan等（2006）；Liu 等 （2012）、表面介质阻挡放电 Allabakshi等（2022b）、针板电晕构型 Sun 等 （2016）；Ma等 （2020）、介质阻挡放电 Tichonovas 等 （ 2013 ）；Zhu 等 （ 2014 ），以及后放电或气相介质阻挡放电 Mok 等（2008）；Tang等（2015）；Rahimpour 等（2019）。

事实证明，如果使用空气或氧气作为输入气体，臭氧是非热（电晕或介质）等离子体气相中的一种长寿命强氧化性物种。然而，在等离子体-水相互作用过程中，水相中还会产生过氧化氢和羟基自由基等其他活性氧化性物种。最大限度地利用活性物种，尤其是臭氧，可以提高有机污染物的降解速率。在上述电放电（等离子体射流、电晕介质阻挡放电、滑动弧、表面介质阻挡放电等）中，气相等离子体与水溶液（废水）相互作用，并在水溶液表面发生化学反应。等离子体与水相互作用的面积有限，降低了此类介质阻挡放电等离子体反应器大规模去除有机污染物的效率（Vyas 与 Choudhary，2023）。通过将氧化性物种以气泡的形式分散到废水中，可以扩大等离子体气相（放电后等离子体）的界面或相互作用面积。溶解臭氧直接或间接地与有机化合物或染料分子发生反应，通过氧化机制将其分解。对于

介质阻挡放电等离子体反应器的实际应用而言，还需要进一步研究后介质阻挡放电等离子体反应器，以实现有机化合物降解效率最大化。基于这一总体思路，构建并优化了一种瞬态火花介质阻挡放电等离子体反应器，以便在适宜的实验条件下实现最高染料降解率。

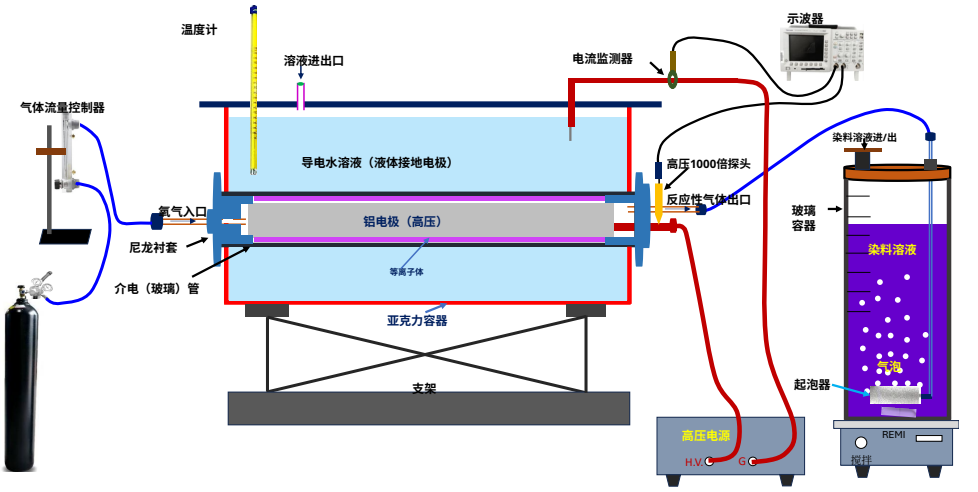
本研究采用新建的瞬态火花介质阻挡放电反应器开展了大量实验，以探究其对不同模拟废水样品（染料溶液）中有机污染物（合成染料）的降解效果。研究使用结晶紫（Fisher 制）染料优化后放电介质阻挡放电反应器，以获得最高的染料降解率。随后，利用同一介质阻挡放电反应器降解其他有机染料（甲基蓝、活性红120、甲基橙）。研究还考察了降解机制和反应动力学，以深入理解观察到的结果。

第2节介绍本研究所用的完整实验装置和仪器。第3节介绍实验方法和流程。第4节呈现结晶紫（CV）染料的实验观察结果。第5节介绍结晶紫降解动力学。第6节讨论实验观察结果。第7节讨论使用这一新开发的介质阻挡放电反应器降解其他染料的情况。第8节总结本研究工作并展望未来研究方向。

2. 实验装置和测量设备

德里大学物理与天体物理系等离子体物理实验室设计并建造了一台自制的低成本介质阻挡后放电等离子体反应器。新建等离子体装置的示意图如图1所示。一根外径22 mm、内径19 mm、长度200 mm的硼硅酸盐玻璃管固定在一个矩形亚克力容器中（如图1所示），该容器长140 mm、宽90 mm、高40 mm。一根长度120 mm、直径16 mm的铝制圆柱杆通过尼龙衬套固定在玻璃管中心。尼龙衬套上安装了气体接头，用于向玻璃管内注入氧气并排出反应性气体。使用气体流量转子流量计（2 L/min）控制进入玻璃管（放电区）的氧气流速。铝电极连接至电源的高压（阳极）端，而电源的接地端插入盛有导电水溶液的亚克力容器中。将5 g氯化钠溶解于 $500\ ml$ 普通水中，制备导电水溶液。因此，在这种圆柱形介质阻挡放电（DBD）结构中，导电水溶液同时充当接地电极（阴极）和冷却剂。使用一台自制高压（50 Hz、 $V\sim10$ kV、最大电流40 mA、50 Hz）火花放电电源，使铝电极与介质（玻璃管壁）之间空间中的气体发生击穿。分别使用高压1000X探头（Rigol RP108H）和电流互感器（Pearson 2877）测量放电电压和电流。反应性气体经由PU（聚氨酯）管通入气体扩散器（气体鼓泡器）。将气体鼓泡器固定在预先配制的染料溶液（模型样品）中，靠近玻璃容器底部（见图1）。将盛有 $600\ ml$ （染料溶液液柱）的玻璃容器置于磁力搅拌器（REMI 2L）上，以便在实验过程中搅拌染料溶液。

科研级染料，包括结晶紫（Fisher生产）、甲基蓝（Otto生产）、



，

图1. 用于降解合成染料（模拟废水样品）的后介质阻挡放电等离子体反应器示意图。

甲基橙（SRL生产）和活性红120（SRL生产），均从授权供应商处采购。使用pH计测量染料溶液的温度和pH值。实验过程中，使用另一台仪器测量染料溶液的电导率（EC）和总溶解固体（TDS）。使用紫外-可见分光光度计（PerkinElmer Lambda 950））测量给定波长下特征吸收峰的高度，以监测染料降解率。使用碘量滴定法测量后放电构型下反应性气体中臭氧（O_3）的浓度。

3. 实验方法与测量

当交流高压施加到铝电极上（相对于接地液体阴极）时，电介质与阳极（铝电极）表面之间的间隙中会发生介质阻挡放电击穿。所施加交流电压信号的占空比为 $\sim 50\%$，频率为 50 Hz。这意味着气体击穿仅发生在输入电压信号的负半周。还可以通过调整定时器设置来控制施加到电极上的电压的开启和关闭时间。在本研究中，我们将开启时间设为 5 秒，关闭时间设为 2 秒，以避免损坏电子设备。需要指出的是，在我们的计算中，气液总相互作用时间中只有开启时间被视为等离子体处理时间。图 2(a) 显示了等离子体形成过程中铝电极上的施加电压波形及相应的放电电流。空气间隙两端的最大电势差为 > 8 kV，对于大气压放电中的气体击穿而言，这一数值被认为较高。我们观察到电压和相应电流出现尖锐脉冲，这是电极间形成微放电所致。微秒尺度下多个电流尖峰的出现（图 2(b)）证实了放电间隙中的氧气反复击穿，从而形成丝状放电通道。图 2(a) 中蓝色标记区域的放大图见图 2(b)。图 2(b) 对应的瞬时功率由 $V(t)$ 与 $I(t)$ 的乘积计算得出，如图

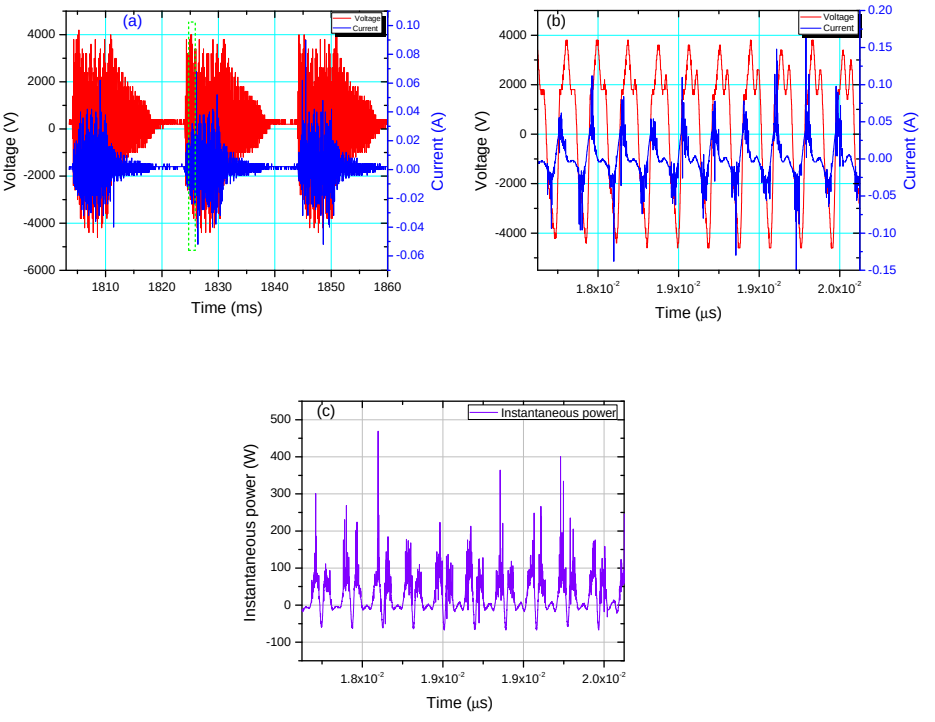


图2。（a）50 Hz 输入信号下的电压和相应电流波形。（b）微秒时间尺度下的电压和相应电流波形（图2(a)中绿色虚线区域的放大图）。（c）与图2(b)中电压和电流信号相对应的瞬时功率波形。

图 2(c) 所示。估算得到的输出每个周期（50 Hz）的平均功率损耗约为 15 至 20 W。

合成染料溶液通过在称重仪（赛多利斯 CPA64）上称量染料粉末，并将其溶解于蒸馏水中制备。首先，在蒸馏水中配制高浓度染料溶液，然后用其配制不同浓度的染料溶液。实验期间，我们始终将灯光调暗，以减少光降解的影响。将配制好的指定浓度染料溶液转移至实验玻璃容器中（见图1）。当我们在铝电极与接地液体电极之间施加瞬态高压时，在设定的氧气流速下会发生气体击穿，并在金属电极与介质表面（管壁）之间形成具有短寿命丝状体（微放电）的介质阻挡放电等离子体。这些丝状体（微放电）本质上是低电流等离子体通道；因此，在大气压下，放电区内会形成各种氮活性物种和活性氧物种（包括短寿命和长寿命物种）。长寿命活性物种与氧气及其他气体一起，经由聚氨酯管输送至染料溶液中，并通过气体扩散器（起泡器）溶解于染料溶液中。通过分析在不同处理时间和各种实验条件下采集样品的紫外-可见光谱，监测降解速率。此外，还测量了等离子体处理样品和未处理样品的温度、pH值、总溶解固体（TDS）和电导率（EC）等参数。

表1. 使用不同染料浓度的自来水和蒸馏水配制的溶液中结晶紫染料的降解。估算值（数据）的误差在 < 5 % 以内。

自来水染料溶液					蒸馏水染料溶液				
Con. (mg/L)	pH	EC (μS/cm)	总溶解固体 (ppm)	降解时间 (分钟)	Con. (mg/L)	pH	EC (μS/cm)	总溶解固体 (ppm)	降解时间 (分钟)
0	7.83	325	162.4	–	0	7.03	0.86	0.43	
20	7.85	328	163.6	4.6	20	6.88	3.26	6.43	4
40	7.91	330	164	8.2	40	6.86	5.73	11.45	7.2
60	7.93	333	154	11.5	40	6.89	8.35	15.75	10

4. 实验观察

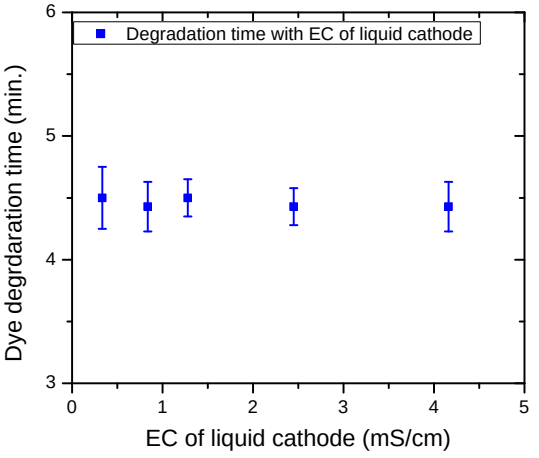
本项初步研究的主要目标是优化后放电构型下的介质阻挡放电反应器，以降解纺织工业中使用的合成染料。研究设计了多组实验，以考察不同实验参数对合成染料分解的影响。在本项初步研究中，选取结晶紫（CV）染料溶液作为模型废水溶液，用于优化介质阻挡放电后放电构型。各项结果的详细讨论见相应小节。

4.1. 液体阴极电导率的影响

使用固体金属阴极（网状或金属板）运行大体积圆柱形介质阻挡放电是一项具有挑战性的任务，因为发热问题可能会损坏反应器。因此，为了运行介质阻挡放电反应器较长时间以处理废水，必须进行外部冷却。为解决这一发热问题，我们将包裹在介质管周围的金属板（阴极）替换为导电液体（阴极），如图1所示。介质表面与导电水溶液接触，在放电过程中既提供导电通路，又可对介质管进行冷却。在这种构型下，无需对介质阻挡放电反应器进行额外的外部冷却，即可使其长时间运行。研究了在介质阻挡放电构型中充当液体阴极的液体溶液的电导率（EC）对结晶紫降解效率的影响。通过改变阴极液体的电导率，将浓度相近的结晶紫溶液暴露于介质阻挡放电反应器产生的活性气态物种中。图3绘出了染料降解所需的时间（当降解率超过96%时，溶液变为透明）与阴极液体电导率之间的关系。实验结果表明，降解速率与阴极液体的电导率无关（图3）。这清楚地表明，当电导率从其参考值发生变化时，介质阻挡放电等离子体的特性保持不变。这一信息对于优化用于后放电构型的介质阻挡放电反应器、实现高效降解速率至关重要。

4.2. 排气管长度的作用

在该介质阻挡放电反应器中，活性气体物种通过聚氨酯管从介质阻挡放电反应器传输至染料溶液。首先，我们测试了聚氨酯管长度的作用。将排气聚氨酯管的长度最多缩短 30 cm 后，我们发现，40 mg/L 结晶紫溶液的降解时间没有显著变化。这一发现



,

图3. 随阴极液体电极电导率变化，结晶紫的降解时间变化（染料降解至 >98 % 时）。染料溶液体积为 500 ml，染料浓度为 40 mg/L，气体流速为 400 cc/min，染料溶液温度为 27°C。

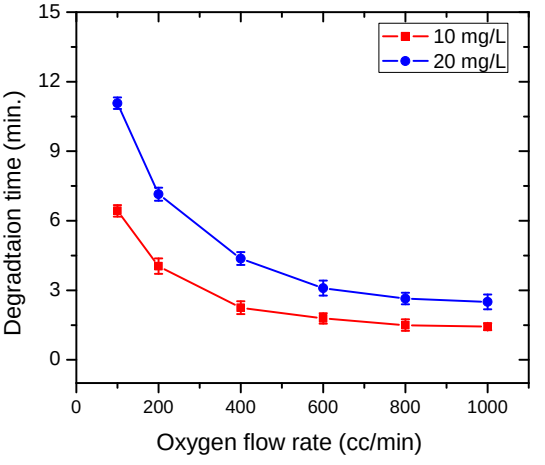
使我们能够准确确定后放电构型中的排气管长度，同时不影响降解效率。

4.3. 介质阻挡放电等离子体体积的作用

介质阻挡放电等离子体的体积取决于介电材料（玻璃管）表面与液体阴极的接触面积。我们以浓度为 40 mg/L、气体流速为 400 cc/min 的结晶紫溶液进行实验，研究介质阻挡放电等离子体体积对染料降解的影响。随着介质表面与导电液体（阴极）的接触面积增大，染料降解速率也随之提高。我们发现，通过改变间隙中的介质阻挡放电等离子体体积，降解时间可缩短近 20–25%。预计活性氧化物种的浓度会随等离子体体积增大而升高。氧化性物种浓度越高，给定溶液中的染料降解速率就越快。这些结果有助于优化管体（电介质）与导电水溶液（阴极）之间的接触面积，从而实现最高的染料降解效率。因此，将介质管完全浸入导电溶液（阴极） [见图1]，以实现有利于提高降解速率的最大介质阻挡放电等离子体体积。

4.4. 溶液初始总溶解固体含量对降解速率的影响

在纺织工业中，通常使用总溶解固体（TDS）值较高的自来水或饮用水。但在大多数实验室实验中，模拟废水溶液（染料溶液）采用蒸馏水或去离子水配制。为考察用于配制染料溶液的水在后放电构型降解机制中的作用，分别使用普通自来水（高TDS和电导率（EC））和蒸馏水（低TDS和EC）中的染料进行了两组实验。采用普通水和蒸馏水配制的不同浓度染料溶液的降解时间列于表1。结果表明，与蒸馏水相比，在普通水中降解相同量的结晶紫大约需要多10%至15%的时间。自来水中无机/有机分子的存在降低了氧化性物种对所加入染料分子的



,

图4. 两种不同CV染料浓度（10 mg/L和20 mg/L）下，随氧气流量变化的降解时间（即染料降解 >98 %所需的时间）。染料溶液体积、磁力搅拌器转速和溶液温度分别为500 ml、400转/分钟和26.4°C。

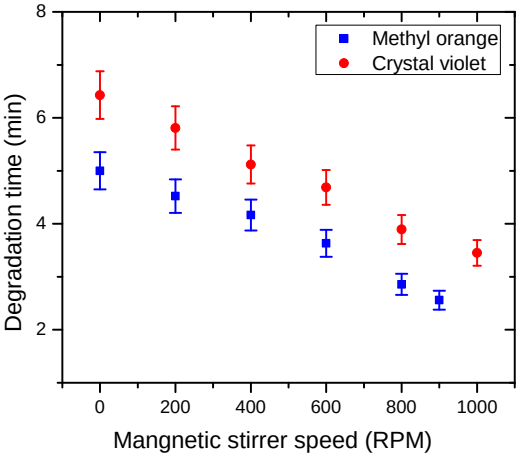
作用。这表明，染料的后放电降解机制并不会显著受到染料溶液初始TDS和EC的影响。这一重要观察结果为今后使用普通水配制模拟废水样品（用于实验室规模的研究），以便与实际纺织工业废水进行关联，提供了新的方向。

4.5. 气体流速的作用

预计输入氧气流速可能决定后放电构型中活性物种向染料溶液的传质速率。因此，我们在实验条件相近但气体流速不同的情况下进行了一系列实验。每次实验中，CV溶液体积为500 ml，溶液浓度为20/10 mg/L，磁力搅拌器转速为400转/分钟。图4显示了染料降解时间随氧气流速的变化。我们观察到，随着气体流速增加，降解时间呈指数下降。气体流速增加至500 cc/min时，降解速率随之提高；继续增加氧气流速后，降解速率则缓慢下降。图14显示，反应性气体中的臭氧浓度随氧气流速线性增加。尽管如此，当气体流速超过500 cc/min时，染料降解速率并未线性增加。研究发现，较高的气体流速会产生较大的气泡。气泡越大，总表面积和气泡密度就越小，因此反应性气体的气液传质会减弱。这可能导致染料溶液中活性氧化物种（主要是 O_3）的平衡浓度降低。因此，结果表明，综合考虑其他因素后，可以设定适当的输入气体流速，以获得较高的降解速率。

4.6. 搅拌器转速（转/分钟）对降解的影响

在后放电构型中，活性气态物种（氧化剂）溶解并扩散到染料溶液中，与染料



，

图 5 ＞。不同搅拌器转速（转/分钟）下，结晶紫和甲基橙染料溶液的降解时间变化（染料降解百分比为 % 时）。染料溶液体积为 ml，染料浓度为 40 mg/L，气体流速为 400 cc/min，染料溶液温度为 28°C。

分子/有机分子发生化学反应。反应速率可能与溶液中氧化性物种的传质速率（体积内扩散）成正比。通过外部搅拌，能否提高氧化性物种向染料溶液中的扩散速率？我们研究了搅拌速度对特定染料降解时间的影响。实验采用两种不同的染料溶液（结晶紫和甲基橙），浓度均为 40 mg/L，气体流速均为 400 cc/min。图 5 展示了降解时间随搅拌器转速变化的情况。随着搅拌器转速（转/分钟，RPM）提高，降解时间呈线性缩短。观测结果表明，通过外部搅拌溶液，可以增强活性物种（或氧化性物种）向染料溶液中的混合或扩散。

4.7. 初始结晶紫浓度的影响

开展了一组实验，以考察在给定气体流速下初始染料浓度对降解速率的影响。在整个实验过程中保持条件相似，并记录不同初始浓度染料溶液的降解时间。图 6 展示了不同染料浓度（10 mg/L 至 60 mg/L）下的降解时间。我们发现，降解时间与染料浓度几乎呈线性关系。若染料浓度加倍，在放电后配置中，实现完全降解所需的时间也约为原来的两倍。这些发现有助于确定处理低浓度或高浓度染料溶液或废水时的最佳等离子体运行时间。

4.8. 染料溶液温度的作用

通过对采用冷水和热水配制的同类染料溶液进行一系列实验，研究了后放电构型中染料溶液温度对降解速率的影响。图7展示了染料溶液温度与降解时间的关系。观察发现，与热染料溶液相比，冷染料溶液中的染料降解速率更高。

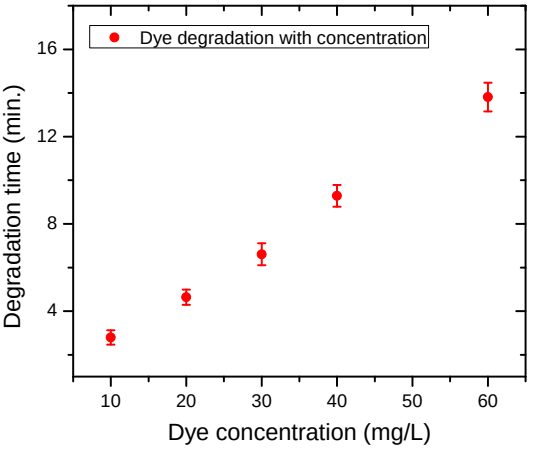


图6. 随染料溶液浓度变化时，CV 的降解时间（此时染料降解了 $>$ 98 %）。染料溶液体积、气体流速、搅拌器转速和染料溶液温度分别为 500 ml、400 cc/min、400 转/分钟和 25°C。

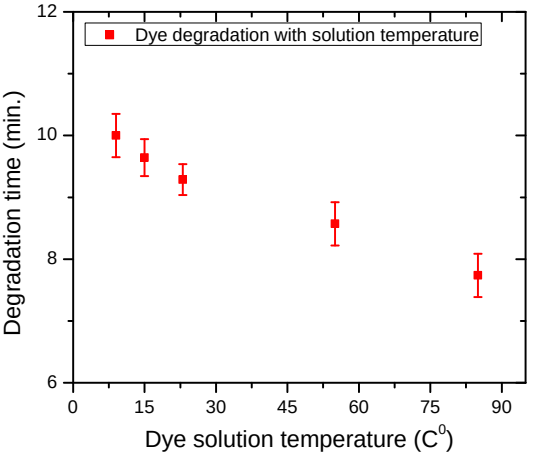
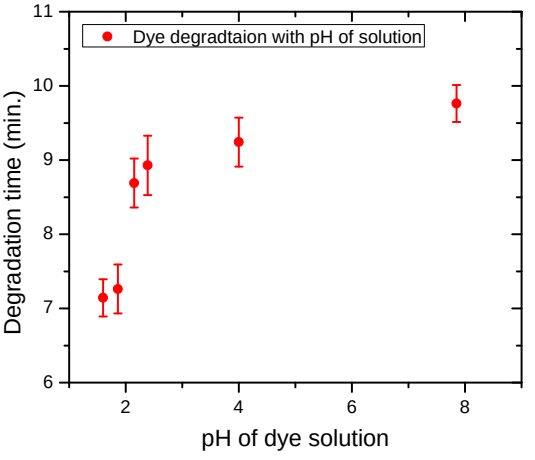


图7. 随染料溶液温度变化时，CV 的降解时间（此时染料降解了 $>$ 98 %）。染料溶液体积为 500 ml，染料浓度为 40 mg/L，气体流速为 400 cc/min，搅拌器转速为 400 转/分钟，染料溶液温度为 28°C。

当溶液温度从80°C降至20°C时，降解时间缩短了约25%至30%。随着溶液温度升高，氧化性物种的溶解度降低，导致活性物种从气相向液相的传质速率下降。与此同时，温度升高会使反应物动能增加，从而提高化学反应速率。然而，传质速率随温度变化所起的主导作用超过了化学反应速率的影响，因此染料降解速率降低。通过控制染料溶液/废水的温度，这些结果有助于提高复杂分子/染料的降解效率。



,

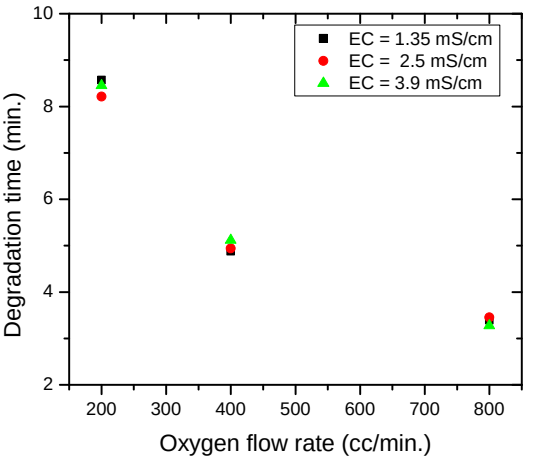
图8. 随结晶紫染料溶液的pH值变化时的降解时间（染料降解 $>$ 98 %所需的时间）。染料溶液体积为500 ml，气体流速为400 cc/min，搅拌器转速为400 转/分钟，染料浓度为40 mg/L，溶液温度为25.2°C。

4.9. 染料溶液的*pH*值对降解的影响

事实上，溶液的pH值可能在控制氧化剂与有机复杂分子之间的化学反应方面发挥重要作用。为研究染料溶液的pH值对其降解速率的影响，我们使用不同pH值的染料溶液进行了多项实验。通过向配制好的、具有指定体积和浓度的染料溶液中加入硫酸，改变溶液的pH值。研究发现，与呈温和碱性的结晶紫溶液相比，溶液处于酸性环境（低pH值）时，降解速率更高（见图8）。我们报告称，当溶液的pH值从2升至8时，结晶紫降解时间增加了约20%至25%。pH值对染料去除的积极影响可归因于溶液中存在强氧化性物种（$OH^{\cdot}$）。在后放电构型中，染料溶液的酸性可提高有机（染料）分子的氧化速率。

4.10. 染料溶液电导率的影响

在等离子体与染料溶液直接相互作用的情况下（Vyas 与 Choudhary（2023）），电导率对染料的降解速率具有重要影响。为研究电导率对染料溶液降解速率的影响，我们使用电导率各异的染料溶液，在不同气体流速下进行了多项实验。图9中，给定流速下三组实验（电导率不同）的数据点彼此重合，表明结晶紫染料溶液的电导率对降解速率的影响可以忽略。这说明，在后放电介质阻挡放电构型中，氧化过程不受染料溶液中带电粒子或其他物种存在的影响。



，

图9. 随着染料溶液电导率变化，结晶紫的降解时间（即染料降解 > 98 % 所需的时间）。染料溶液体积、染料浓度、气体流速、搅拌器转速和染料溶液温度分别为 500 ml、40 mg/L、400 cc/min.、400 转/分钟和 28°C。

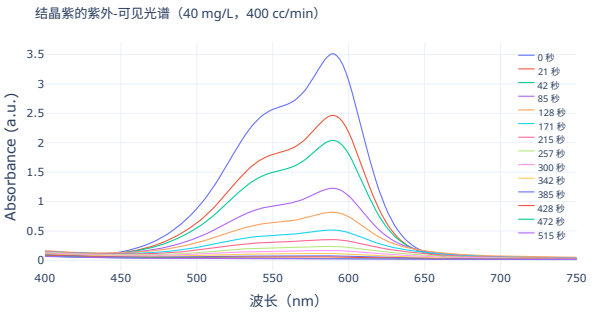
5. 结晶紫降解动力学

为确定降解过程的反应级数和比速率常数，我们对结晶紫降解进行了动力学研究：在恒定流量（400 cc/min.）下测试两种不同浓度（20 mg/L 和 40 mg/L），并在结晶紫浓度固定为 40 mg/L 时测试两种不同的气体流速（200 cc/min. 和 400 cc/min.）。在每项实验的等离子体处理过程中，于不同时间采集 5 ml 结晶紫样品。随后使用紫外-可见吸收光谱仪对采集的样品进行分析。图10展示了结晶紫浓度为 40 mg/L、流量为 400 cc/min. 时的紫外-可见吸收光谱。最大吸收峰出现在 590 nm 波长处，对应于结晶紫（源自扩展发色团），可反映水溶液中的染料浓度。处理前，590 nm 处出现最大吸收峰。经等离子体处理后，590 nm 处或略低波长处的吸收峰降低（图11），这是氧化过程使芳香环键断裂所致。图11展示了在两种不同气体流速下，结晶紫染料溶液经不同处理时间后的颜色变化。可将 40 mg/L 结晶紫溶液的颜色变化（图11）与不同处理时间下的吸收峰值（图10）相关联。

记录结晶紫吸收光谱中 590 nm 处的峰值，以确定给定实验条件下结晶紫浓度随等离子体处理时间的变化。图12(a)展示了氧气流速为 400 cc/min 时结晶紫浓度（C_t）随处理时间的变化。染料降解效率由以下公式确定：

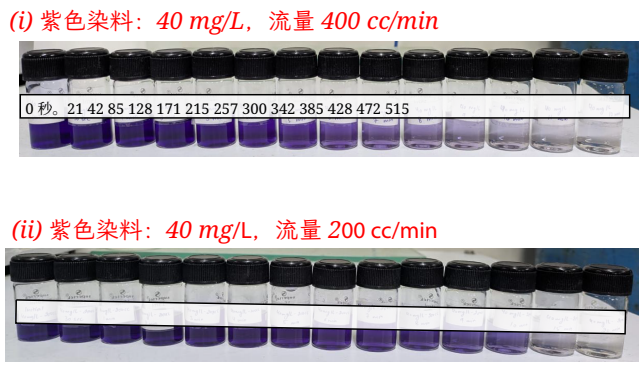
$$Efficiency\ (\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) \times 100 \tag{5.1}$$

其中，C_0 为初始染料浓度，C_t 为给定时间 t 时的染料浓度。不同染料浓度下的降解效率如图 12(b) 所示。从图 12 可以看出，处理 4 分钟后，染料降解率超过 90%，



,

图10. 不同处理时间下结晶紫的紫外-可见吸收光谱。染料溶液体积为500 ml，染料浓度为40 mg/L，气体流速为400 cc/min，搅拌器转速为400 转/分钟，染料溶液温度为27.6°C。



,

图11. 气体流速为 400 200 40 400 $t_0 =$ 0 $t_{max} = 515$ 8 5 40 200 $t_0 = 0$ cc/min和cc/min时，浓度为40 mg/L的结晶紫（CV）染料溶液颜色的变化。(i) 对于mg/L的CV溶液，在cc/in下，经过Sec.和Sec.（. min），(ii) 对于mg/L溶液，在cc/min下，经过Sec.和$t_{max} = 860$ Sec.（~ 20 min）。超过96%的染料分子分解后，染料溶液便会变得透明，如同普通水一样。

剩余 10% 的降解则需要超过 4 分钟。等离子体处理几分钟（6 至 7 分钟）即可实现超过 98% 的染料降解。在图 12(a) 中， C_t 随处理时间变化的曲线表明该过程符合一级动力学，可用以下速率方程描述（参考文献）：

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \times C_t \tag{5.2}$$

其中， C_t 表示时间 t 时的结晶紫浓度， k 表示一级速率常数。对式 5.2 进行积分并代入初始条件后，一级速率方程变为：

$$ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k \times t \tag{5.3}$$

其中， C_0 为初始CV浓度。利用该方程，根据CV浓度数据验证等离子体降解过程的反应级数和速率常数（图12(a)）。从图12(c)可以清楚地看出， $ln(\frac{C_t}{C_0})$随处理时间变化呈直线关系。这表明，对于这两种浓度，氧化降解反应均符合准一级动力学。观测到的一级速率常数和

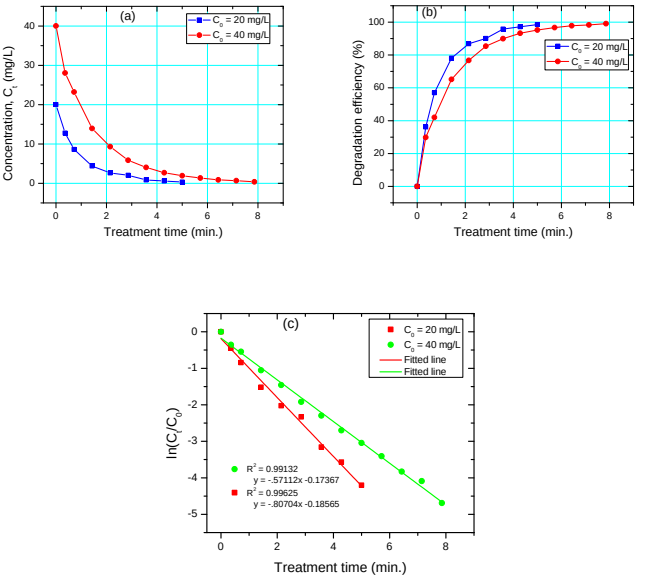


图12。（a）结晶紫浓度随处理时间的变化。（b）结晶紫降解效率（%）随处理时间的变化。（c）气体流速为400 cc/min时，20 mg/L和40 mg/L溶液的反应动力学。溶液体积和温度分别为500 ml和26.5°C。

气体流速为400 cc/min时，CV浓度为20 mg/L和40 mg/L对应的相关系数（R^2）分别为0.57112 $min.^{-1}$、0.99132和0.80704 $min.^{-1}$、0.99625。
图13(a)展示了在其他实验条件相同的情况下，40 mg/L溶液分别在200 cc/min和400 cc/min气体流速下处理时结晶紫浓度的变化。图13(b)展示了两种不同气体流速（200 cc/min和400 cc/min）下结晶紫的降解效率。从图13(b)可以看出，处理4分钟后染料降解率已超过80%，而剩余20%的降解则需要超过4分钟。利用结晶紫浓度数据（图13(a)）验证了降解反应的级数。图13(c)展示了气体流速为200 cc/min和400 cc/min时，$ln(\frac{C_t}{C_0})$与处理时间之间的关系图。图13(c)表明，两种气体流速下的氧化降解反应均遵循拟一级动力学。浓度为40 mg/L的结晶紫在气体流速为200 cc/min和400 cc/min时，测得的一级速率常数和相关系数（R^2）分别为0.41139 $min.^{-1}$、0.99844和0.57112 $min.^{-1}$、0.99625。

6. 讨论

在介质阻挡放电反应器中，使用纯度为99%的氧气作为输入气体。因此，在后放电构型中，预计臭氧将是主要的活性物种，并伴随其他寿命较长的物种（过氧化氢（H_2O_2）、羟基自由基（OH）、二氧化氮（NO_2）等）。放电区内臭氧生成的反应路径可通过公式6.1理解。

$$e^- + O_2 \rightarrow 2O + e^- O + 2O_2 \rightarrow O_3 + O_2 \tag{6.1}$$

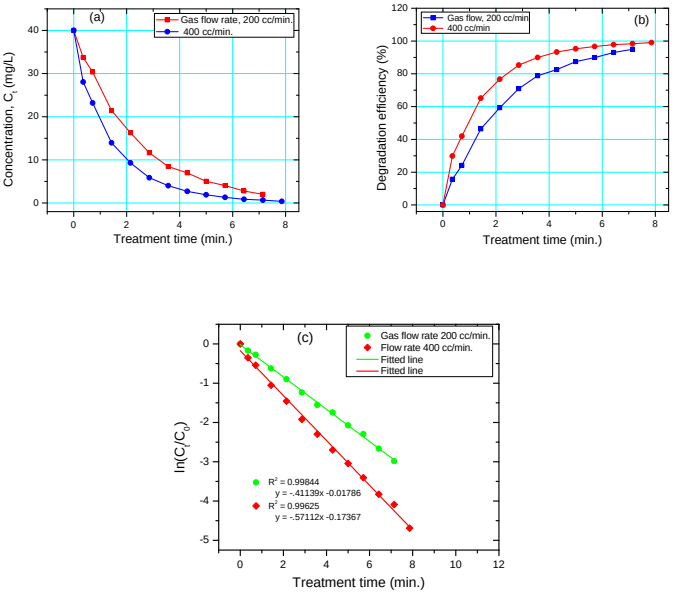


图13. (a) CV 浓度随处理时间的变化。(b) 结晶紫降解效率（%）随处理时间的变化。(c) 气体流速为 200 cc/min 和 400 cc/min 时，40 mg/L 的反应动力学。溶液体积和温度分别为 500 ml 和 26.5°C。

基于这一点，我们测量了在不同输入氧气流速下溶解于水中的臭氧浓度（存在于反应性气体中）。采用碘量滴定法测量从介质阻挡放电反应器逸出的活性物种气相中的臭氧浓度。将10 mM碘化钾（KI）溶液暴露于从介质阻挡放电反应器逸出的反应性气体中。由于 I_2 的形成，KI溶液的颜色由澄清变为棕黄色，具体过程如下氧化反应所示。

$$O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow I_2 + 2OH^- + O_2 \tag{6.2}$$

根据该反应， O_3 的摩尔数与 KI的摩尔数成正比。为测定 I_2的摩尔数，使用 0.05 M 硫代硫酸钠溶液和 1 M 酸性溶液对该溶液进行滴定。滴定持续进行，直至溶液的颜色从棕黄色变为无色。

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \tag{6.3}$$

从两个反应（式 6.2 和 6.3）可以清楚看出，臭氧的摩尔数等于硫代硫酸钠摩尔数的一半。通过了解滴定参数，可以估算臭氧浓度。图 14 展示了在放电电压和电流保持恒定时，不同氧气流量下臭氧浓度的变化。结果表明，臭氧浓度会随气体流量增加而升高，直至 1 L/min。氧气流量较高时，臭氧浓度可能会进入饱和区，但这不属于本研究的范围。这表明，随着气体流

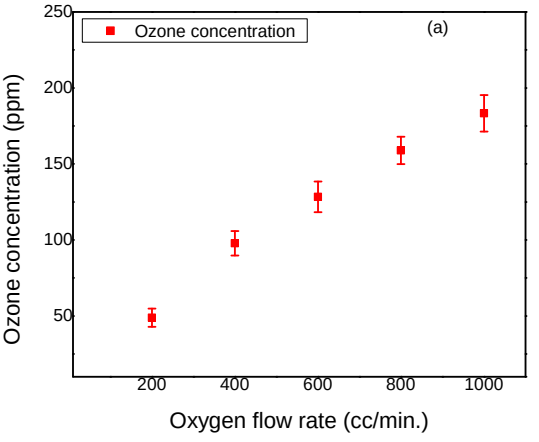


图14. 输入氧气流速不同时，介质阻挡放电反应器后放电反应性气体中的臭氧浓度。

量增加，电子与氧分子发生碰撞的概率随之增大，从而提高臭氧生成速率。在本研究的后放电介质阻挡放电构型中，预计臭氧是染料降解过程中起主导作用的氧化剂（见图14）。O_3 溶解于染料溶液中，并通过外部搅拌扩散至整个液体体积。溶解臭氧可以通过不同方式氧化染料分子或其他复杂有机分子。第一种方式是臭氧直接攻击有机（染料）分子。由于臭氧具有很强的氧化性（氧化电位为 2.07 V），它能够轻易分解复杂的染料结构，形成无色碎片 Altoom（2025）；Sanito 等（2022）；Rekhate 与 Srivastava（2020）。第二种可能是由溶解的 O_3 在染料溶液中形成氧化性更强的剂——羟基自由基 OH （氧化电位为 2.8 V）。溶解的 O_3 与水或氢氧根离子（OH^-）反应，生成 OH。此外，染料溶液中的溶解过氧化氢（H_2O_2）也可能形成 OH 。OH 自由基攻击染料分子，使其复杂结构分解，并断裂芳香环和偶氮键。在直接或间接氧化过程中，会形成各种尺寸较小的复杂染料分子碎片 Altoom（2025）；Rekhate 与 Srivastava（2020）；Wu 等（2015）。由于某些限制，对降解碎片进行测量和分析超出了本研究的范围。

7. 使用其他染料验证介质阻挡放电反应器

使用结晶紫染料优化 DBD 后放电反应器后，我们针对三种不同染料（甲基橙、活性红120和甲基蓝）开展了一系列实验，以验证新设计并建造的 DBD 反应器在染料降解（废水处理）中的应用。我们观察到，经过几分钟的后放电处理，复杂染料分子（不同浓度）的降解率超过 98%（见图15）。未来将开展进一步研究，以了解染料降解途径、反应动力学、降解碎片的形成，以及其他实验参数的影响。对这些染料（甲基橙、活性红120和甲基蓝）的详细研究将作为未来研究的课题。

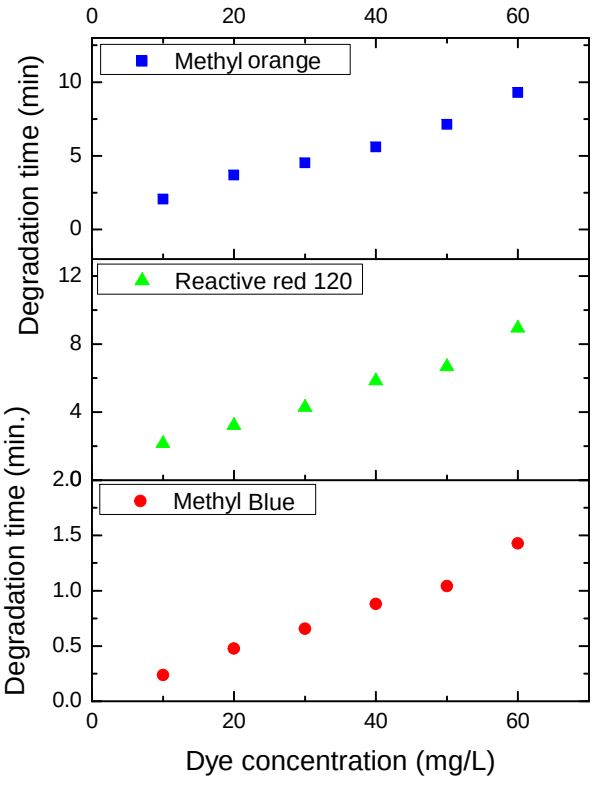


图15. 不同染料的降解时间（染料降解 $>$ 98 %时），随染料溶液浓度变化的情况。染料溶液体积为500 ml，气体流速为400 cc/min，搅拌器转速为400 转/分钟，溶液温度为26.4°C。

8. 总结与未来展望

本项目的工作总结如下：

- 设计并建造了一种新型后放电介质阻挡放电反应器，采用低频（50 Hz）瞬态电压源，用于在实验室规模下降解复杂有机污染物。
- 采用结晶紫染料溶液作为纺织工业废水模拟样品，以验证新建的液体阴极（接地）介质阻挡放电等离子体反应器。
- 通过多种实验参数和废水（染料溶液）参数验证运行条件，包括染料浓度、气体流速、溶液的电导率/总溶解固体、溶液的pH值、溶液温度、阴极液体的电导率以及等离子体体积等。
- 在后放电介质阻挡放电构型中，处理后染料溶液的pH值、电导率和总溶解固体变化不显著（或 $<$ 2至4%）。
- 采用紫外-可见吸收光谱技术研究了结晶紫降解的反应动力学，发现氧化降解反应遵循拟一级动力学。
- 采用碘量滴定法测量反应性气体中的臭氧浓度。因此，臭氧被认为是一种强氧化剂，在通过氧化降解复杂染料结构及其碎片的过程中发挥主导作用（直接

在通过氧化降解复杂染料结构及其碎片方面（直接或间接）。

本项初步研究为改进介质阻挡放电反应器设计提供了前瞻性思路，以实现含染料废水矿化的目标。为使氧化过程在直接应用中更加可靠，有必要将其与其他可行技术结合，以降解较大尺寸的染料降解产物。相关研究工作正在持续开展，未来将予以报告。

9. 致谢

本研究得到科学与工程研究委员会（SERB） [注：SERB近期已并入国家研究基金会（ANRF）],（科学技术部（DST）下属法定机构）资助，资助项目为初创研究资助（SRG），批准编号为[SRG/2023/000757]。作者衷心感谢物理与天体物理系允许我们使用中央实验设施（CEF）进行紫外-可见光谱学分析。作者还感谢Vikram先生（电子实验室）和Senthil Kumar教授在理解光谱技术方面提供的技术支持。作者也感谢德里大学物理与天体物理系的物理工场，为协助开发该等离子体装置所提供的帮助。

10. 作者声明

10.1. 利益冲突

作者声明，他们与本文相关事宜不存在任何利益冲突。

10.2. 作者贡献

Choudhary 博士提出了本项目的构想并开发了实验装置。Vanshika 进行了染料降解实验。Surya 先生协助开展实验，并对染料溶液进行了光谱学分析。Mangilal Choudhary 撰写了论文初稿，所有作者均对其进行了修订。所有作者均已阅读并批准论文最终稿。

11. 数据可用性

本研究期间生成和/或分析的数据集，可在提出合理请求后向通讯作者获取。

参考文献

Akansha、Kriti、Chakraborty、Debashis 与 Sachan、Shashwati Ghosh 2019年 嗜高空芽孢杆菌sca1007对甲基橙的脱色与降解。生物催化与农业生物技术**18**, 101044. Ali、Zarafshan 等 2023年 采用负载铁和锰的沸石催化臭氧化去除分散黄42染料。《*Water*》**15** (17). Allabakshi、Shaik Mahamad、Srikar、P.S.N.S.R.、Gangwar、Reetesh Kumar 与 Maliyekkal、Shihabudheen M. 2022a 表面介质阻挡放电用于废水处理的可行性：光谱建模、诊断与染料矿化。分离与纯化技术**296**, 121344.

Allabakshi、Shaik Mahamad、Srikar、P.S.N.S.R.、Gangwar、Reetesh Kumar 与 Maliyekkal、Shihabudheen M. 2022*b* 表面介质阻挡放电用于废水处理的可行性：光谱建模、诊断与染料矿化。分离与纯化技术**296**, 121344. Altoom、Naif Ghazi 2025 催化臭氧化降解水中合成染料的效率解析：降解机制与途径研究。可持续性**17** (18), 8349. and & and 2013 染料废水的纳秒脉冲介质阻挡放电等离子体降解。《等离子体科学与技术》**15** (9), 928. Azami、Mahsa、Bahram、Morteza、Nouri、Sirous 与 Naseri、Abdolhosein 2012年 采用中心复合设计优化芬顿反应去除废水中的偶氮染料甲基橙。塞尔维亚化学学会杂志**77** (2), 235–246. Back、Jan O.、Obholzer、Thomas、Winkler、Karl、Jabornig、Simon 与 Rupprich、Marco 2018 将超滤与非热等离子体结合，以低能耗降解常规处理废水中的药物。《环境化学工程杂志》**6**(6), 7377–7385. Bożęcka、Agnieszka Monika、Orlof-Naturalna、Monika Maria 与 Kopeć、Monika 2021 水环境中染料的去除方法。生态工程杂志**22**, 111–118. Bruggeman、P J 等 2016 等离子体—液体相互作用：综述与路线图。等离子体源科学与技术**25** (5), 053002. Bulut、Yasemin 与 Aydın、Haluk 2006 小麦壳吸附亚甲基蓝的动力学与热力学研究。*Desalination* **194** (1-3), 259–267. Chandana、L.、Manoj Kumar Reddy、P. 与 Subrahmanyam、Ch. 2015 用于降解水介质中亚甲基蓝的大气压非热等离子体射流。《化学工程杂志》**282**, 116–122. Crini、Grégorio 2006 用于去除染料的非常规低成本吸附剂：综述。生物资源技术**97**, 1061–1085. Dissanayake、Malinda、Liyanage、Nadeeka、Herath、Chandima、Rathnayake、Samith 与 Fernando、Eustace Y 2021 微需氧热带湖泊沉积物混合细菌菌群对持久性偶氮染料污染物的矿化。环境进展**3**, 100038. Garg、Satyendra Kumar 与 Tripathi、Manikant 2017 纺织废水中偶氮染料脱色与解毒的微生物策略。微生物学研究杂志**12** (1), 1–19. Garg、Vinod K. 2015 用于去除废水中染料的绿色化学。绿色加工与合成**4**, 507–508. Garrido-Cardenas、José Antonio、Esteban-García、Belén、Agüera、Ana、Sánchez- Pérez、José Antonio 与 Manzano-Agugliaro、Francisco 2020 采用高级氧化工艺处理废水及其全球研究趋势。国际环境研究与公共卫生杂志**17**, 170. Glaze、William H.、Kang、Joon-Wun 与 Chapin、Douglas H. 1987 涉及臭氧、过氧化氢和紫外线辐射的水处理工艺化学。《臭氧：科学与工程》**9**(4), 335–352. Grabowski、L R、van Veldhuizen、E M、Pemen、A J M 与 Rutgers、W R 2007 脉冲电晕放电对亚甲基蓝和甲基橙的降解。等离子体源科学与技术**16** (2), 226. Hashemi、Sayyed H. 与 Kaykhaii、Massoud 2022 第15章——偶氮染料：来源、存在情况、毒性、采样、分析及其去除方法。载于新兴淡水污染物（编者：Tatenda Dalu 与 Nikita T. Tavengwa），第267–287页。爱思唯尔。Hosseini、Seyed Abolhassan、Vossoughi、Manouchehr、Mahmoodi、Niyaz Mohammad 与 Sadrzadeh、Mohtada 2019 用于有色废水处理的黏土基静电纺丝纳米纤维膜。应用黏土科学**168**, 77–86. Ikram、Muhammad 等 2022 大肠杆菌对偶氮染料碱性橙2的生物降解：一种用于纺织废水处理的可持续、环保方法。《*Water*》**14**. Iya-Sou、Djakaou、Merbahi、Nofel、Bouajila、Jalloul 与 Yousfi、Mohammed 2024 空气

用于降解水中新兴药物污染物及控制毒性副产物的脉冲电晕放电。《水处理工程杂志》67，106127。JOSHI, Deepchandra、PRAKASH, G Veda、AHAMMAD, Shaikh Ziauddin、KAR, Satyananda 和 SREEKRISHNAN, T R 2022 开发低功率非热等离子体射流并优化处理染料和新兴污染物的运行参数。《等离子体科学与技术》24(10)，105501。Karimian, S.、Shariat, M. 和 Mashayekhi, H. 2025 利用非热脉冲等离子体实现甲基蓝脱色的深入研究：实验与建模方法。《科学报告》15 (1)，32989。Kathing, Chingrishon 和 Saini, Geeta 2022 纺织废水中染料去除的各种处理方法综述。《材料研究新进展》04 (04)，21。Khan, Razia、Bhawana, P 和 Fulekar, MH 2013 合成染料的微生物脱色与降解：综述。《环境科学与生物技术评论》12，75–97。Khan, Sadia、Noor, Tayyaba、Iqbal, Naseem 和 Yaqoob, Lubna 2024 纺织废水中染料的光催化降解：综述。《ACS欧米伽》9，21751–21767。Lamichhane, Pradeep、Acharya, Tirtha Raj、Kaushik, Neha、Nguyen, Linh N.、Lim, Jun Sup、Hessel, Volker、Kaushik, Nagendra Kumar 和 Choi, Eun Ha 2022 用于选择性生成活性氧和氮物种的不同长度非热氩等离子体射流。《环境化学工程杂志》10，107782。Lellis, Bruno、Fávaro-Polonio, Cíntia Zani、Pamphile, João Alencar 和 Polonio, Julio Cesar 2019 纺织染料对健康和环境的影响，以及生物体的生物修复潜力。《生物技术研究与创新》3，275–290。Liu, Ya-na、Tian, Hui 和 Si, An-heng 2012 滑动弧放电对偶氮染料和印染废水的脱色及生物降解性的影响。《等离子体化学与等离子体处理》32，597–607。Ma, Sukhwal、Kim, Kangil、Chun, Semin、Moon, Se Youn 和 Hong, Yongcheol 2020 水中多孔介质阻挡放电的等离子体辅助高级氧化工艺及其在废水处理中的应用。Chemosphere 243，125377。Machala, Zdenko、Tarabova, Barbora、Hensel, Karol、Spetlikova, Eva、Sikurova, Libusa 和 Lukes, Petr 2013 空气中瞬态火花放电对水进行电喷雾时活性氧和氮物种的形成及其杀菌作用。《等离子体工艺与聚合物》10 (7)，649–659。Magureanu, Monica、Mandache, Nicolae Bogdan 和 Parvulescu, Vasile I. 2007 利用电放电降解水中的有机染料。《等离子体化学与等离子体处理》7，589–598。Mahmoodi, Niyaz Mohammad、Bashiri, Marziyeh 和 Moeen, Shirin Jebeli 2012 镍锌铁氧体磁性纳米粒子的合成及利用光催化臭氧氧化降解染料。《材料研究通报》47，4403–4408。Mohajerani, Masroor、Mehrvar, Mehrab、Ein-Mozaffari, Farhad、mmohajer、mmehrvar 和 fmozaffa 2009 高级氧化技术与其他工艺集成用于水和废水处理的概述。Mok, Young Sun、Jo, Jin-O. 和 Whitehead, J. Christopher 2008 利用浸没于水中的气相介质阻挡放电反应器降解偶氮染料橙II。《化学工程杂志》142 (1)，56–64。Murugesan, Pramila、V., Evanjalin Monica、Moses, J.A. 和 Anandharamakrishnan, C. 2020 利用非热等离子体净化水：概念、应用与前景。《环境化学工程杂志》8 (5)，104377。Muthu, Subramanian Senthilkannan 和 Khadir, Ali 2022《染料生物降解：机制与技术》。施普林格。Navarro, Patricia、Gabaldón, José Antonio 和 Gómez-López, Vicente M. 2017 利用快速创新的脉冲光/H2O2高级氧化工艺降解偶氮染料。《染料与颜料》136，887–892。Pandis, Pavlos K.、Kalogirou, Charalampia、Kanellou, Eirini、Vaitsis, Christos、Savvidou, Maria G.、Sourkouni, Georgia、Zorpas, Antonis A. 和 Argirusis, Christos 2022 废水、有机污染物和药物废弃物处理所用高级氧化过程（AOPs）的要点：简述。《化学工程》6，8。

Piaskowski, Krzysztof、Świderska Dąbrowska, Renata 和 Zarzycki, Pawel K. 2018 利用各种物理、化学和生物过程去除水和废水中的染料。《AOAC国际期刊》101 (5)，1371–1384。Rahimpour, Mohammad、Taghvaei, Hamed、Zafarnak, Samira、Rahimpour, Mohammad Reza 和 Raeissi, Sona 2019 放电后介质阻挡放电等离子体处理降解水中有机染料：不同等离子体运行方法的比较。《环境化学工程杂志》27 (4)，103220。Rathore, Vikas、Pandey, Akanksha、Patel, Shruti、Dave, Heman 和 Nema, Sudhir Kumar 2024 利用铅笔式等离子体射流生成的大气压介质阻挡放电活性物种降解染料。《Physica Scripta》99 (3)，035602。Rekhate, Chhaya V. 和 Srivastava, J.K. 2020 用于废水处理的基于臭氧的高级氧化工艺最新进展综述。《化学工程期刊进展》3，100031。Sanito, Raynard Christianson、You, Sheng-Jie 和 Wang, Ya-Fen 2022 等离子体技术降解污染物：概述。危险材料杂志424，127390。Shoaib, Muhammad 等 2022 第15章——利用生物方法降解纺织废水中的纺织染料。载于《废水处理研究与工艺进展》（编者 Maulin P. Shah、Susana Rodriguez-Couto 和 Riti Thapar Kapoor），第329–353页。爱思唯尔。Stará, Zdenka、Krčma, František、Nejezchleb, Martin 和 Dušan Skalný, Ján 2009 直流隔膜放电降解水中有机染料：溶液性质对染料去除的影响。《Desalination》239 (1)，283–294。Sun, Yu、Liu, Yanan、Li, Rui、Xue, Gang 和 Ognier, Stéphanie 2016 不同气体氛围下利用针板式非热等离子体降解活性蓝19：借助计算流体力学计算研究动力学和起作用的活性物种。Chemosphere 155，243–249。Tang, Qiong、Jiang, Wenju、Zhang, Yi、Wei, Wenyun 和 Lim, T. M. 2015 利用气相介质阻挡放电降解偶氮染料酸性红88。《等离子体化学与等离子体处理》29，291–305。Tichonovas, Martynas、Krugly, Edvinas、Racys, Viktoras、Hippler, Rainer、Kauneliene, Violeta、Stasiulaitiene, Inga 和 Martuzevicius, Dainius 2013 介质阻挡放电等离子体处理下多种作为废水污染物的纺织染料的降解。《化学工程杂志》229，9–19。Varjani, Sunita、Rakholiya, Parita、Ng, How Yong、You, Siming 和 Teixeira, Jose A. 2020 染料的微生物降解：概述。生物资源技术314，123728。Vyas, Chintan 和 Choudhary, Mangilal 2023 大气压等离子体降解作为废水污染物的亚甲基蓝染料：比较研究，arXiv: 2301.11053。Wu, Jie、Gao, Hong、Yao, Shuo、Chen, Lu、Gao, Yaowen 和 Zhang, Hui 2015 利用铁/活性炭催化剂催化臭氧化降解结晶紫。《分离与纯化技术》147，179–185。Yan, J. H.、Du, Ch. M.、Li, X. D.、Cheron, B. G.、Ni, M. J. 和 Cen, K. F. 2006 利用气液滑动弧放电降解水溶液中的苯酚。《等离子体化学与等离子体处理》26，41–51。Zhu, Dan、Jiang, Lin、long Liu、Run、Chen、Pei、Lang、Lin、wei Feng、Jing、jun Yuan、Shou 和 yong Zhao, Da 2014 线筒式介质阻挡放电诱导水相莠去津降解。Chemosphere 117，506–514。